

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 1 月 16 日 (16.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/004416 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01G 23/00, (74) 代理人: 石田 敬 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/06819
- (22) 国際出願日: 2002 年 7 月 4 日 (04.07.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-203299 2001 年 7 月 4 日 (04.07.2001) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K. K.) [JP/JP]; 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 白川 彰彦 (SHIRAKAWA, Akihiko); 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号 昭和電工株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 横内 仁 (YOKOUCHI, Hitoshi); 〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号 昭和電工株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: BARIUM TITANATE AND ITS PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: チタン酸バリウムおよびその製造方法

(57) Abstract: A barium titanate used for producing a dielectric porcelain thin-film necessary for a miniature capacitor leading to reduction of the size of an electronic device, having a small grain diameter, containing a less amount of unwanted impurities, and excellent in electric characteristics and its production method are disclosed. A sol of titanium oxide is reacted with a barium compound in an alkaline solution where a basic compound is present, the basic compound is removed as a gas after the reaction, and the slurry is baked, thus producing a barium titanate having a large FET specific surface and a high tetragonal system crystallinity.

(57) 要約:

電子機器の小型化を可能とする小型のコンデンサに必要な薄膜の誘電体磁器を形成可能な、粒径が小さく、不要な不純物が少なく、電気的特性の優れたチタン酸バリウム及びその製造方法を提供するため、塩基性化合物の存在するアルカリ性溶液中で、酸化チタンゾルとバリウム化合物を反応させ、反応後、塩基性化合物を気体として除去し、焼成することにより、BET比表面積が大きく、正方晶化率の高いチタン酸バリウムを得る。

WO 03/004416 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## チタン酸バリウムおよびその製造方法

## 発明の技術分野

本発明は、誘電材料、積層セラミックコンデンサ、圧電材料等に用いられるチタン酸バリウムおよびその製造方法に関し、詳しくは、微細でありかつ正方晶化率の高いチタン酸バリウムおよびその製造方法に関する。

## 背景技術

チタン酸バリウムは誘電材料、積層セラミックコンデンサ、圧電材料等の機能材料として広く用いられている。電子部品の小型化、軽量化が進んでいることから、より粒径が小さく、かつ、誘電率が高い等の電気的特性の優れるチタン酸バリウムを得る方法の開発が望まれている。

正方晶化率が高いチタン酸バリウムは、誘電率が高いことが知られているが、十分に粒径を小さくすることができず、また、粒径の小さいチタン酸バリウムは、正方晶化率を高くできず、十分に誘電率を高くできなかった。

チタン酸バリウム等のチタン含有複合酸化物粒子を製造する方法としては、酸化物や炭酸塩を原料とし、それらの粉末をボールミル等で混合した後、約800℃以上の高温で反応させて製造する固相法や、まず蓚酸複合塩を調製し、これを熱分解してチタン含有複合酸化物粒子を得る蓚酸塩法、金属アルコキシドを原料とし、それらを加水分解して前駆体を得るアルコキシド法、原料を水溶媒中で高温高圧として反応させて前駆体を得る水熱合成法等がある。また、

チタン化合物の加水分解生成物と水溶性バリウム塩とを強アルカリ水溶液中で反応させる方法（特許１８４１８７５号公報）、酸化チタンゾルとバリウム化合物をアルカリ水溶液中で反応させる方法（国際公開ＷＯ００／３５８１１号公報）等がある。

しかしながら、固相法は製造コストが低いものの、生成したチタン含有複合酸化物粒子は粒径が大きく、誘電材料、圧電材料等の機能材料には適さない。粉碎を行うことで微粒子化すると粉碎の影響により歪みが生じ、正方晶化率の高い、すなわち誘電率の高いチタン酸バリウムとはならない。

蔭酸塩法は固相法よりも小さな粒子が得られるものの、蔭酸に由来する炭酸基が残る。そのため電気的特性に優れたチタン酸バリウムが得られない。

アルコキシド法と水熱合成法では、微細な粒径のチタン酸バリウムが得られるが内部に取り込まれた水に起因する水酸基の残留が多い。そのため電気的特性に優れたチタン酸バリウムが得られない。またアルコキシド法は炭酸基が残留する。

水熱合成法は高温高压条件下で行うため、専用設備が必要となり、コストが高くなるという問題がある。

特許１８４１８７５号公報および国際公開ＷＯ００／３５８１１号公報の方法は、アルカリとして水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムを用いているため、反応後それらのアルカリを除去する工程が必要である。その工程でバリウムの溶解と水酸基の取り込みが起こるため正方晶化率の高いチタン酸バリウムが得られない。

本発明は、電子機器の小型化を可能とする小型のコンデンサに必要な薄膜の誘電体磁器を形成可能な、粒径が小さく、不要な不純物が少なく、電気的特性の優れたチタン酸バリウム及びその製造方法を提供することである。

## 発明の開示

本発明者らは、前述の課題を鋭意検討した結果、塩基性化合物の存在するアルカリ性溶液中で、酸化チタンゾルとバリウム化合物を反応させ、反応後、塩基性化合物を気体として除去し、焼成することにより、従来の製造方法では得ることができなかったBET比表面積が大きく、正方晶化率の高いチタン酸バリウムを得られることを見だし、発明を完成した。

すなわち、本発明は、

(1) Sn, Zr, Ca, Sr, Pb, La, Ce, Mg, Bi, Ni, Al, Si, Zn, B, Nb, W, Mn, Fe, Cu, 及び Dy からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を  $\text{BaTiO}_3$  に対して約 5 mol % 未満 (0 mol % を含む) 含むチタン酸バリウムにおいて、BET比表面積  $x$  (単位:  $\text{m}^2/\text{g}$ ) と、リートベルト法で算出した結晶格子の  $c$  軸長 (単位: nm) と  $a$  軸長 (単位: nm) の比  $y$  が、下記一般式を満たすチタン酸バリウム。

$$y = c \text{ 軸長} / a \text{ 軸長}$$

$$y \geq 1.011 - 8.8 \times 10^{-6} \times x^3 \quad (\text{ただし、約 } 0.1 < x \leq 9.7)$$

$$y \geq 1.003 \quad (\text{ただし、} x > 9.7)$$

(2) チタン酸バリウムが粉末状である前項 1 記載のチタン酸バリウム。

(3) 塩基性化合物の存在するアルカリ性溶液中で、酸化チタンゾルとバリウム化合物を反応させるチタン酸バリウムの製造方法において、反応液中の炭酸基の  $\text{CO}_2$  換算の濃度約 500 質量 ppm 以下で反応させる工程と、反応後、塩基性化合物を気体として除去する工程と、焼成する工程とを含むことを特徴とする前項 1 または 2

に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

(4) 酸化チタンゾルがチタン化合物を酸性下で加水分解して得たものである前項3に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

(5) 酸化チタンゾルがブルーカイト型結晶を含有するものである前項3または4に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

(6) 塩基性化合物が、焼成温度以下で、かつ、大気圧下または減圧下で、蒸発、昇華、及び／または熱分解により気体となる物質である前項3乃至5のいずれか1項に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

(7) 塩基性化合物が有機塩基である前項6に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

(8) アルカリ性溶液がpH約11以上である前項3乃至7のいずれか1項に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

(9) 塩基性化合物を気体として除去する工程が、室温～焼成温度の温度範囲で、大気圧下または減圧下で行われる前項3乃至8のいずれか1項に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

(10) 塩基性化合物を気体として除去する工程が、焼成工程に含まれる前項3乃至8のいずれか1項に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

(11) 焼成工程が、約300～約1200℃で行われる前項3乃至10のいずれか1項に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

(12) 酸化チタンゾルとバリウム化合物との反応系に、Sn, Zr, Ca, Sr, Pb, La, Ce, Mg, Bi, Ni, Al, Si, Zn, B, Nb, W, Mn, Fe, Cu, 及びDyからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素との化合物を含む前項3乃至11のいずれか1項に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

(13) 前項1または2に記載のチタン酸バリウムを用いた誘電体

磁器。

(14) 前項13に記載の誘電体磁器を用いたコンデンサ。

#### 発明の実施の形態

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明のチタン酸バリウムは、BET比表面積 $x$ （単位： $\text{m}^2/\text{g}$ ）とリートベルト法で算出した結晶格子の $c$ 軸長（単位： $\text{nm}$ ）と $a$ 軸長（単位： $\text{nm}$ ）の比 $y$ が下記一般式を満たす特徴を有する。

$$y = c \text{ 軸長} / a \text{ 軸長}$$

$$y \geq 1.011 - 8.8 \times 10^{-6} \times x^3 \quad (\text{ただし、約 } 0.1 < x \leq 9.7)$$

$$y \geq 1.003 \quad (\text{ただし、} x > 9.7)$$

ここで本発明のチタン酸バリウムとは、一般式 $\text{ABO}_3$ で表されるペロブスカイト型化合物であり、 $A$ を $\text{Ba}$ が、 $B$ を $\text{Ti}$ が共に占めた $\text{BaTiO}_3$ をいう。ただし $\text{Sn}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Ce}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 、及び $\text{Dy}$ からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を $\text{BaTiO}_3$ に対して約5mol%未満含んでも良い。

$c$ 軸長（ $c$ と略す）及び $a$ 軸長（ $a$ と略す）の比 $c/a$ 、すなわち前式 $y$ が大きいほど正方晶化率が大きくなるため誘電率が大きくなる。

このようなチタン酸バリウムは、粒径が小さく、かつ、誘電率が高く電気的特性の優れたものであり、これから得られる誘電体磁器等の誘電材料を用いることにより積層セラミックコンデンサ等の小型の電子部品が得られ、さらにこれらを電子機器に用いることによ

り、電子機器の小型化、軽量化が可能となる。

一般に電子機器の小型化のためには、BET比表面積が約  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  より小さいと粒径が大きすぎ有効ではなく、約  $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$  より BET比表面積が大きく約  $9.7 \text{ m}^2/\text{g}$  より小さい範囲では  $c/a$  比を  $y$ 、BET比表面積を  $x$  (単位:  $\text{m}^2/\text{g}$ ) としたときに、 $y \geq 1.011 - 8.8 \times 10^{-6} \times x^3$  を満たすと有効となる。また、BET比表面積が約  $9.7 \text{ m}^2/\text{g}$  より大きくても  $c/a$  比が約  $1.003$  より大きいときは加熱処理することにより目的とする  $y \geq 1.011 - 8.8 \times 10^{-6} \times x^3$  の関係を満たす粉末が得られるため有効である。

次に本発明の製造方法について説明する。

本発明で用いられる酸化チタンゾルは、特に制限はないが、ブルーカイト型結晶を含有する酸化チタンを含有するものが望ましい。ブルーカイト型結晶を含有するものであればブルーカイト型の酸化チタン単独、またはルチル型やアナターゼ型の酸化チタンを含んでもよい。ルチル型やアナターゼ型の酸化チタンを含む場合、酸化チタン中のブルーカイト型酸化チタンの割合は特に制限はないが、通常、約  $1 \sim 100$  質量%であり、好ましくは約  $10 \sim 100$  質量%、より好ましくは約  $50 \sim 100$  質量%である。これは、溶媒中において酸化チタン粒子が分散性に優れたものとするためには、不定形よりも結晶性であることが単粒化しやすいことから好ましく、特にブルーカイト型酸化チタンが分散性に優れているためである。この理由は明らかではないが、ブルーカイト型がルチル型、アナターゼ型よりもゼータ電位が高いことと関係していると考えられる。

ブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子の製造方法は、アナターゼ型酸化チタン粒子を熱処理してブルーカイト型結晶を含む酸化チタン粒子を得る製造方法や、四塩化チタン、三塩化チタン、



チタンアルコキシド、硫酸チタン等のチタン化合物の溶液を中和したり、加水分解したりすることによって、酸化チタン粒子が分散した酸化チタンゾルとして得る液相での製造方法等がある。

ブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子を原料として、チタン含有複合酸化物粒子を製造する方法としては、その粒子の粒径が小さく分散性に優れていることから、チタン塩を酸性溶液中で加水分解して酸化チタンゾルとして得る方法が好ましい。すなわち、約 75 ～ 約 100℃ の熱水に四塩化チタンを加え、約 75℃ 以上であって溶液の沸点以下の温度で、塩素イオン濃度をコントロールしながら四塩化チタンを加水分解して、酸化チタンゾルとしてブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子を得る方法（特開平 11-043327 号公報）や、約 75 ～ 約 100℃ の熱水に四塩化チタンを加え、硝酸イオン、磷酸イオンのいずれか一方または双方の存在下に、約 75℃ 以上であって溶液の沸点以下の温度で、塩素イオン、硝酸イオンおよび磷酸イオンの合計の濃度をコントロールしながら四塩化チタンを加水分解して、酸化チタンゾルとしてブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子を得る方法（国際公開 WO 99/58451 号公報）が好ましい。

こうして得られたブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子の大きさは、1 次粒子径が通常約 5 ～ 約 50 nm である。これは、約 50 nm を越えると、これを原料として製造したチタン含有複合酸化物粒子の粒径が大きくなり、誘電材料、圧電材料等の機能材料には適さないものとなる。約 5 nm 未満では、酸化チタン粒子を製造する工程での取り扱いが困難である。

本発明の製造方法において、チタン塩を酸性溶液中で加水分解して得られた酸化チタンゾルを用いる場合は、得られたゾル中の酸化チタン粒子の結晶型には制限はなく、ブルーカイト型に限定される

ものではない。

四塩化チタンや硫酸チタン等のチタン塩を酸性溶液中で加水分解すると、中性やアルカリ性の溶液で行うよりも反応速度が抑制されるので粒径が単粒化し、分散性に優れた酸化チタンゾルが得られる。また、塩素イオン、硫酸イオン等の陰イオンが、生成した酸化チタン粒子の内部に取り込まれにくいので、チタン含有複合酸化物粒子を製造した際にその粒子への陰イオンの混入を低減することができる。

一方、中性やアルカリ性の溶液中で加水分解すると、反応速度が大きくなり、初期に多くの核発生が起こる。そのため、粒径は小さいが分散性が悪い酸化チタンゾルとなり、粒子が鬚状に凝集してしまう。このような酸化チタンゾルを原料として、チタン含有複合酸化物粒子を製造した場合、得られた粒子は粒径が小さくても、分散性が悪いものとなる。また、陰イオンが酸化チタン粒子の内部に混入しやすくなり、その後の工程でこれらの陰イオンを除去することが難しくなる。

チタン塩を酸性溶液中で加水分解し酸化チタンゾルを得る方法は、溶液が酸性に保持される方法であれば特に制限はないが、四塩化チタンを原料とし、還流冷却器を取り付けた反応器内で加水分解し、その際発生する塩素の逸出を抑制し、溶液を酸性に保持する方法（特開平 1 1 - 4 3 3 2 7 号公報）が好ましい。

また、原料のチタン塩の酸性溶液中の濃度は約 0.01 ～ 約 5 mol/L であることが好ましい。これは、濃度が約 5 mol/L を越えると、加水分解の反応速度が大きくなり、粒径が大きく分散性の悪い酸化チタンゾルが得られるためであり、約 0.01 mol/L 未満では、得られる酸化チタン濃度が少なくなり生産性が悪くなるためである。

本発明の製造方法で用いられるバリウム化合物は、水溶性であることが好ましく、通常、水酸化物、硝酸塩、酢酸塩、塩化物等である。また、これらは1種類単独で用いてもよく、2種以上の化合物を任意の比率で混合して用いてもよい。具体的には、例えば、水酸化バリウム、塩化バリウム、硝酸バリウム、酢酸バリウム等が用いられる。

本発明のチタン酸バリウムは、ブルーカイト型結晶を含有する酸化チタン粒子とバリウム化合物を反応させる方法、またはチタン塩を酸性溶液中で加水分解して得られた酸化チタンゾルとバリウム化合物を反応させる方法で製造することができる。

反応の条件として塩基性化合物の存在するアルカリ性溶液中で反応させることが望ましい。溶液のpHは、好ましくは約11以上であり、より好ましくは約13以上であり、特に好ましくは約14以上である。pHを約14以上とすることで、より粒径の小さなチタン含有複合酸化物粒子を製造することができる。反応溶液は、例えば、有機塩基化合物を添加してpH約11以上のアルカリ性を保つのが望ましい。

添加する塩基性化合物としては特に制限はないが、焼成温度以下で、かつ、大気圧下または減圧下で、蒸発、昇華、及び／または熱分解により気体となる物質が好ましく、例えば、TMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）、コリン等を好ましく用いることができる。水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物を添加すると、得られたチタン含有複合酸化物粒子中にアルカリ金属が残存してしまい、成形し、焼結し、誘電材料、圧電材料等の機能材料とした際にその特性が劣る可能性があるので、水酸化テトラメチルアンモニウム等の前記塩基性化合物を添加することが好ましい。

さらに、反応溶液中の炭酸基（炭酸種として $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、及び $\text{CO}_3^{2-}$ を含む）の濃度を制御することにより、 $c/a$ の大きいチタン酸バリウムを安定に製造することが出来る。反応溶液中の炭酸基の濃度（ $\text{CO}_2$ 換算値。以下、特に断りの無い限り同様である。）は、好ましくは約500質量ppm以下でありより好ましくは約1～約200質量ppmであり、特に好ましくは約1～約100質量ppmである。炭酸基の濃度がこの範囲外では $c/a$ の大きいチタン酸バリウムが得られないことがある。

また、反応溶液においては、酸化チタン粒子または酸化チタンゾルの濃度が、約0.1～約5mol/Lであり、バリウムを含む金属塩の濃度が金属酸化物に換算して、約0.1～約5mol/Lになるように調製されることが好ましい。さらに、Sn, Zr, Ca, Sr, Pb, La, Ce, Mg, Bi, Ni, Al, Si, Zn, B, Nb, W, Mn, Fe, Cu, 及びDyからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素との化合物を、反応後のチタン酸バリウム中にこれらの元素が、 $\text{BaTiO}_3$ に対して約5mol%未満含まれるように添加しても良い。これらの元素は、例えばコンデンサを製造する場合、その温度特性などの特性が希望する特性となるように、種類や添加量を調整すればよい。

このように調製されたアルカリ溶液を、攪拌しながら常圧において、通常、約40℃～溶液の沸点温度、好ましくは約80℃～溶液の沸点温度に加熱保持し、反応させる。反応時間は通常、約1時間以上であり、好ましくは約4時間以上である。

一般的にはここで、反応終了後のスラリーを電気透析、イオン交換、水洗、酸洗浄、浸透膜、などを用いる方法で不純物イオンを除去することが行なわれるが、不純物イオンと同時にチタン酸バリウムに含まれるバリウムもイオン化し一部溶解するため、所望の組成

比への制御性が悪く、また結晶に欠陥が生じるため  $c/a$  比が小さくなる。塩基性化合物等の不純物の除去工程としては、このような方法を用いず、後述する方法を用いることが望ましい。

反応終了後のスラリーを、焼成する事により本発明の粒子を得ることができる。焼成では、チタン含有複合酸化物粒子の結晶性を向上させるとともに、不純物として残存している塩素イオン、硫酸イオン、リン酸イオン等の陰イオンや、水酸化テトラメチルアンモニウム等の塩基性化合物等を、蒸発、昇華、及び／または熱分解により気体として除去することができ、通常、約  $300 \sim 1200^{\circ}\text{C}$  で行われる。焼成雰囲気は特に制限はなく、通常、大気中で行われる。

焼成前に、取り扱い等の必要に応じて、固液分離を行っても良い。固液分離としては、例えば、沈降、濃縮、濾過、及び／または乾燥等の工程が含まれる。沈降、濃縮、濾過工程では、沈降速度を変える、あるいは濾過速度を変えるために、凝集剤や分散剤を用いても良い。乾燥工程は、液成分を蒸発または昇華する工程であり、例えば、減圧乾燥、熱風乾燥、凍結乾燥等の方法が用いられる。

さらに、室温～焼成温度の温度範囲で、大気圧下または減圧下であらかじめ塩基性化合物等を気体として除去してから焼成を行っても良い。

このようにして製造されるチタン酸バリウムは、BET比表面積  $x$  (単位:  $\text{m}^2/\text{g}$ ) とリートベルト法で算出した結晶格子の  $c$  軸長 (単位:  $\text{nm}$ ) と  $a$  軸長 (単位:  $\text{nm}$ ) の比  $y$  が下記一般式を満たす電気的特性に優れたものである。

$$y = c \text{ 軸長} / a \text{ 軸長}$$

$$y \geq 1.011 - 8.8 \times 10^{-6} \times x^3 \quad (\text{ただし、約 } 0.1 < x \leq 9.7)$$

$$y \geq 1.003 \quad (\text{ただし、} x > 9.7)$$

### 実施例

以下、本発明を実施例および比較例をあげて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例 1 :

四塩化チタン（住友シチックス製：純度 99.9%）濃度が 0.25 mol/L の水溶液を還流冷却器付きの反応器に投入し、塩素イオンの逸出を抑制し、酸性に保ちながら沸点付近まで加熱した。その温度で 60 分間保持して四塩化チタンを加水分解し、酸化チタンゾル得た。得られた酸化チタンゾルの一部を 110℃ で乾燥し理学電機（株）製 X 線回折装置（RAD-B ローターフレックス）で結晶型を調べた結果ブルーカイト型酸化チタンであることがわかった。

水酸化バリウム八水和物（バライト工業製）126 g と水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）20 質量% 水溶液（セイケム昭和製）に炭酸ガスを吹き込み炭酸基濃度 60 質量 ppm（CO<sub>2</sub> 換算値。以下、特に断りのない限り同様である。）とした水溶液 456 g を加え pH を 14 とし、還流冷却器付きの反応器で 95℃ に加熱した。前記ゾルを沈降濃縮して得た酸化チタン濃度 15 質量% のゾル 213 g を反応器に 7 g/分の速度で滴下した。

液温を 110℃ まで上昇し攪拌を続けながら 4 時間保持して反応を行い得られたスラリーを 50℃ まで放冷した後、濾過を行った。濾過残渣を 300℃ で 5 時間乾燥し微粒子粉体を得た。反応に用いた酸化チタン量と水酸化バリウム量から算出される理論収量に対する実収量の割合は 99.8% であった。この粉体を結晶化するため大気雰囲気下において 880℃ で 2 時間保持した。このときの昇温速

度は毎分 20℃とした。

この粉体の X 線回折を理学電機（株）製 X 線回折装置（RAD-B ローターフレックス）で調べた結果、得られた粉体はペロブスカイト型の  $\text{BaTiO}_3$  であることがわかった。X 線回折強度からリートベルト解析により  $c/a$  比を求めたところ 1.0104 であった。BET 法で求めた比表面積  $S$  は  $7.1 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、この比表面積の時に前記式より算出された  $c/a$  比 1.0079 より大きいことがわかった。試料に含まれる炭酸基の量を赤外分光分析法により定量した。炭酸基が全て炭酸バリウムであるとするすると約 1 質量%に相当する量であった。同時に格子内に水酸基が存在すると  $3500 \text{ cm}^{-1}$  付近に急峻な吸収ピークが現れる事が知られているが本試料では現れなかった。

#### 実施例 2：

実施例 1 と同様にしてペロブスカイト型の  $\text{BaTiO}_3$  を得た。ただし、600℃で 2 時間保持することで結晶化した。実施例 1 と同様にして調べたところ比表面積は  $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $c/a$  比は 1.0032 であった。

#### 実施例 3：

実施例 1 と同様にしてペロブスカイト型の  $\text{BaTiO}_3$  を得た。ただし、950℃で 2 時間保持することで結晶化した。実施例 1 と同様にして調べたところ比表面積は  $4.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $c/a$  の比は 1.0106 であった。前記式より算出された  $c/a$  比 1.0104 より大きいことがわかった。

#### 実施例 4：

実施例 1 と同様にしてペロブスカイト型の  $\text{BaTiO}_3$  を得た。ただし、1200℃で 2 時間保持することで結晶化した。実施例 1 と同様にして調べたところ比表面積は  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $c/a$  比は

1. 0110であった。前記式より算出された  $c/a$  比 1. 0110と同等であることがわかった。

実施例 5 :

TMAH添加量を減らし pHを11とした以外は実施例1と同様の操作でチタン酸バリウムを合成した。理論収量に対する実収量の割合は98%であった。880℃で2時間保持することにより結晶化させた試料に関して実施例1と同様に調べたところ比表面積は  $7.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $c/a$  比は 1. 0102であった。前記式より算出された  $c/a$  比 1. 0076より大きいことがわかった。

実施例 6 :

TMAH水溶液の代わりに炭酸基濃度75質量ppmのコリン水溶液を用いた以外は実施例1と同様の操作でチタン酸バリウムを合成した。理論収量に対する実収量の割合は99.9%であった。880℃で2時間保持することにより結晶化させた試料に関して実施例1と同様に調べたところ比表面積は  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $c/a$  比は 1. 0103であった。前記式より算出された  $c/a$  比 1. 0080より大きいことがわかった。

実施例 7 :

実施例1で合成したブルーカイト型酸化チタンゾルの代わりに市販のアナターゼ型酸化チタンゾル（石原産業製STS-02）を用いた以外は実施例1と同様の操作でチタン酸バリウムを合成した。理論収量に対する実収量の割合は99.8%であった。880℃で2時間保持することにより結晶化させた試料に関して実施例1と同様に調べたところ比表面積は  $7.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $c/a$  比は 1. 0071であった。前記式より算出された  $c/a$  比 1. 0070より大きいことがわかった。

実施例 8 :



炭酸基含有量 60 質量 ppm の TMAH の代わりに炭酸基含有量 110 質量 ppm の TMAH を用いた以外は実施例 1 と同様の操作でチタン酸バリウムを合成した。理論収量に対する実収量の割合は 99.8% であった。880℃ で 2 時間保持することにより結晶化させた試料に関して実施例 1 と同様に調べたところ比表面積は  $7.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $c/a$  比は 1.0099 であった。前記式より算出された  $c/a$  比 1.0076 より大きいことがわかった。

実施例 9 :

炭酸基含有量 60 質量 ppm の TMAH の代わりに炭酸基含有量 215 質量 ppm の TMAH を用いた以外は実施例 1 と同様の操作でチタン酸バリウムを合成した。理論収量に対する実収量の割合は 99.7% であった。880℃ で 2 時間保持することにより結晶化させた試料に関して実施例 1 と同様に調べたところ比表面積は  $7.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $c/a$  比は 1.0092 であった。前記式より算出された  $c/a$  比 1.0073 より大きいことがわかった。

実施例 10 :

炭酸基含有量 60 質量 ppm の TMAH の代わりに炭酸基含有量 490 質量 ppm の TMAH を用いた以外は実施例 1 と同様の操作でチタン酸バリウムを合成した。理論収量に対する実収量の割合は 99.4% であった。880℃ で 2 時間保持することにより結晶化させた試料に関して実施例 1 と同様に調べたところ比表面積は  $8.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $c/a$  比は 1.0065 であった。前記式より算出された  $c/a$  比 1.0063 より大きいことがわかった。

実施例 11 :

実施例 1 で合成したブルーカイト型酸化チタンゾルの代わりに市販のアナターゼ型酸化チタンゾル（石原産業製 ST-02）を用いた以外は実施例 1 と同様の操作でチタン酸バリウムを合成した。理

論収量に対する実収量の割合は 99.8% であった。880℃で2時間保持することにより結晶化させた試料に関して実施例1と同様に調べたところ比表面積は  $7.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $c/a$ 比は 1.0071 であった。前記式より算出された  $c/a$ 比 1.0070 より大きいことがわかった。

比較例 1 :

蓚酸水溶液を攪拌しながら 80℃に加熱しそこに  $\text{BaCl}_2$  と  $\text{TiCl}_4$  の混合水溶液を滴下し蓚酸チタニルバリウムを得た。得られた試料から塩素を除去するため水洗を行なった後、これを 950℃で熱分解することにより  $\text{BaTiO}_3$  を得た。実施例1と同様に調べたところ比表面積は  $4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $c/a$ 比は 1.0088 であった。前記式より算出された  $c/a$ 比 1.0104 より小さいことがわかった。この試料に含まれる炭酸基の量を赤外分光分析装置で定量したところ炭酸バリウムに換算すると 8 質量% 存在することがわかった。不純物として働く炭酸基が大量に生成するため正方晶化率が高くない。すなわち誘電材料としての誘電特性に劣ることが推測される。

比較例 2 :

実施例1で合成したブルーカイト型酸化チタンゾル 667 g と水酸化バリウム八水和物 592 g ( $\text{Ba}/\text{Ti}$  モル比 1.5) とイオン交換水を 1 L とを 3 L のオートクレーブに入れた後、150℃で1時間保持することで飽和蒸気圧下で水熱処理を行った。得られた試料中に含まれる過剰なバリウムを水洗後、800℃で2時間保持することにより結晶化させた。実施例1と同様に調べたところ比表面積は  $6.9 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $c/a$ 比は 1.0033 であった。前記式より算出された  $c/a$ 比 1.0081 より小さいことがわかった。この試料を赤外分光分析装置で評価したところ  $3500 \text{ cm}^{-1}$  付近

に格子内水酸基の急峻な吸収がみられた。水熱合成法では格子内に水酸基を持ち込むために正方晶化率が低くなると推測される。

比較例 3 :

実施例 1 と同様にしてペロブスカイト型の  $BaTiO_3$  微粒子粉体を得た。この粉体を  $300^\circ\text{C}$  で 2 時間保持することで結晶化した。実施例 1 と同様にして調べたところ比表面積は  $45\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $c/a$  比は  $1.0000$  であった。

比較例 4 :

TMAH を添加しないこと以外は実施例 1 と同様の操作でチタン酸バリウムを合成した。このときの pH は  $10.2$  であった。理論収量に対する実収量の割合は  $86\%$  であった。pH が低くなると収率が下がり実用的でないことがわかった。

比較例 5 :

TMAH の代わりに KOH を用いた以外は実施例 1 と同様の操作でチタン酸バリウムを合成した。理論収量に対する実収量の割合は  $99.9\%$  であった。濾過した試料を水洗し K 濃度を  $100\text{ ppm}$  とした。この試料を  $800^\circ\text{C}$  で 2 時間保持することにより結晶化させた試料に関して実施例 1 と同様に調べたところ比表面積は  $9\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $c/a$  比は  $1.0030$  であった。前記式より算出された  $c/a$  比  $1.0046$  より小さいことがわかった。この試料を赤外分光分析装置で評価したところ  $3500\text{ cm}^{-1}$  付近に格子内水酸基の急峻な吸収がみられた。また  $Ba/Ti$  モル比が洗浄前より  $0.007$  小さくなったことから K と同時に Ba が溶出することが示唆された。

比較例 6 :

炭酸基濃度  $60$  質量 ppm の TMAH の代わりに炭酸基濃度  $1000$  質量 ppm の TMAH を用いた以外は実施例 1 と同様の操作で

チタン酸バリウムを合成した。理論収量に対する実収量の割合は 99.4% であった。880℃で2時間保持することにより結晶化させた試料に関して実施例1と同様に調べたところ比表面積は 8.3 m<sup>2</sup> / g、c / a 比は 1.0058 であった。前記式より算出された c / a 比 1.0060 より小さいことがわかった。

#### 産業上の利用可能性

BET比表面積  $x$  (単位: m<sup>2</sup> / g) と、リートベルト法で算出した結晶格子の  $c$  軸長 (単位: nm) と  $a$  軸長 (単位: nm) の比  $y$  とすると、

$$y = c \text{ 軸長} / a \text{ 軸長}$$

$$y \geq 1.011 - 8.8 \times 10^{-6} \times x^3 \quad (\text{ただし、約 } 0.1 < x \leq 9.7)$$

$$y \geq 1.003 \quad (\text{ただし、} x > 9.7)$$

を満たすチタン酸バリウムは、粒径が小さく、かつ、誘電率が高く電気的特性の優れたものであり、これから得られる誘電体磁器等の誘電材料を用いることにより積層セラミックコンデンサ等の小型の電子部品が得られ、さらにこれらを電子機器に用いることにより、電子機器の小型化、軽量化が可能となる。

## 請 求 の 範 囲

1. Sn, Zr, Ca, Sr, Pb, La, Ce, Mg, Bi, Ni, Al, Si, Zn, B, Nb, W, Mn, Fe, Cu, 及び Dy からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素を BaTiO<sub>3</sub> に対して 5 mol % 未満 (0 mol % を含む) 含むチタン酸バリウムであって、BET 比表面積  $x$  (単位:  $\text{m}^2/\text{g}$ ) と、リートベルト法で算出した結晶格子の  $c$  軸長 (単位:  $\text{nm}$ ) と  $a$  軸長 (単位:  $\text{nm}$ ) の比  $y$  が、下記一般式を満たすチタン酸バリウム。

$$y = c \text{ 軸長} / a \text{ 軸長}$$

$$y \geq 1.011 - 8.8 \times 10^{-6} \times x^3 \quad (\text{ただし、} 0.1 < x \leq 9.7)$$

$$y \geq 1.003 \quad (\text{ただし、} x > 9.7)$$

2. チタン酸バリウムが粉体である請求項 1 記載のチタン酸バリウム。

3. 塩基性化合物の存在するアルカリ性溶液中で、酸化チタンゾルとバリウム化合物を反応させるチタン酸バリウムの製造方法において、反応液中の炭酸基の CO<sub>2</sub> 換算の濃度 500 質量 ppm 以下で反応させる工程と、反応後、塩基性化合物を気体として除去する工程と、焼成する工程とを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

4. 酸化チタンゾルがチタン化合物を酸性下で加水分解して得たものである請求項 3 記載のチタン酸バリウムの製造方法。

5. 酸化チタンゾルがブルーカイト型結晶を含有するものである請求項 3 または 4 に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

6. 塩基性化合物が、焼成温度以下で、かつ、大気圧下または減圧下で、蒸発、昇華、及び／または熱分解により気体となる物質で

ある請求項 3 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

7. 塩基性化合物が有機塩基である請求項 6 に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

8. アルカリ性溶液が pH 11 以上である請求項 3 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

9. 塩基性化合物を気体として除去する工程が、室温～焼成温度の温度範囲で、大気圧下または減圧下で行われる請求項 3 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

10. 塩基性化合物を気体として除去する工程が焼成工程に含まれる請求項 3 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

11. 焼成工程が 300～1200℃で行われる請求項 3 乃至 10 のいずれか 1 項に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

12. 酸化チタンゾルとバリウム化合物との反応系に、Sn, Zr, Ca, Sr, Pb, La, Ce, Mg, Bi, Ni, Al, Si, Zn, B, Nb, W, Mn, Fe, Cu, 及び Dy からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素との化合物が存在する請求項 3 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のチタン酸バリウムの製造方法。

13. 請求項 1 または 2 に記載のチタン酸バリウムを用いた誘電体磁器。

14. 請求項 13 に記載の誘電体磁器を用いたコンデンサ。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06819

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01G23/00, C04B35/46, H01G4/12, 358, H01G4/12, 364

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01G23/00, C04B35/46, H01G4/12, 358, H01G4/12, 364

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-291607 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 07 November, 1995 (07.11.95), Claims; Par. Nos. [0022] to [0025]; examples (Family: none)	1-14
A	WO 00/35811 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 22 June, 2000 (22.06.00), Claims; examples & EP 1148030 A	1-14
A	JP 5-058605 A (Mitsubishi Materials Corp.), 09 March, 1993 (09.03.93), Claims; Par. No. [0006]; examples (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
27 August, 2002 (27.08.02)

Date of mailing of the international search report  
10 September, 2002 (10.09.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06819

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-058629 A (Tayca Corp.), 09 March, 1993 (09.03.93), Claims; examples (Family: none)	1-14

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int Cl <sup>7</sup> C01G23/00, C04B35/46, H01G 4/12 358, H01G4/12 364		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int Cl <sup>7</sup> C01G23/00, C04B35/46, H01G 4/12 358, H01G4/12 364		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-291607 A(株式会社村田製作所)1995. 11. 07 特許請求の範囲, 【0022】 - 【0025】, 実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 00/35811 A(昭和電工株式会社)2000. 06. 22 特許請求の範囲, 実 施例&EP 1148030 A	1-14
A	JP 5-058605 A(三菱マテリアル株式会社)1993. 03. 09 特許請求の範 囲, 【0006】, 実施例 (ファミリーなし)	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 27. 08. 02		国際調査報告の発送日 10.09.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 大工原 大二 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-058629 A(テイカ株式会社)1993. 03. 09 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 14